

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月20日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-274300

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-274300 ]

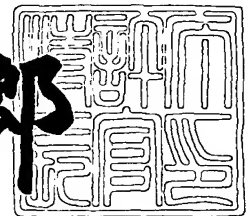
出 願 人  
Applicant(s):

三菱電機株式会社

2003年 2月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3011948

【書類名】 特許願

【整理番号】 541307JP01

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/3213  
H01L 21/3065

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 豊島 利之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 熊田 輝彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 信時 英治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 石橋 健夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 小野 良治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会  
社内

【氏名】 坂井 淳二郎

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102439

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮田 金雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100092462

【弁理士】

【氏名又は名称】 高瀬 彌平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011394

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

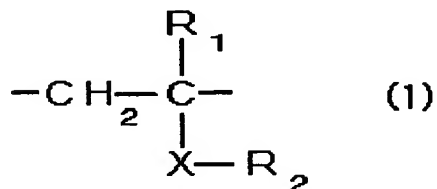
【書類名】 明細書

【発明の名称】 埋込材およびこの埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁膜のビアホール部にプラズマエッチングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成する時に、前もって前記ビアホールを埋める埋込材であって、繰返し単位が下記の式（1）で表される重合体からなる埋込材。

【化 1】



（式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$  は水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1～4 のアルキル基、 $\text{X}$  は  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  基または  $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$  基である。）

【請求項 2】 重合体の重量平均分子量が、1,000～200,000であることを特徴とする請求項 1 に記載の埋込材。

【請求項 3】 導体層が形成された下部絶縁膜の表面にストッパ膜を形成し、このストッパ膜を介して上部絶縁膜を積層する工程と、

前記導体層に対向する位置において前記上部絶縁膜の表面から前記ストッパ膜の表面までビアホールを形成する工程と、

前記上部絶縁膜の表面に請求項 1 または 2 に記載の埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、

前記埋込材の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記上部絶縁膜と前記埋込材とを同時にドライエッチングし、前記上部絶縁膜に前記ストッパ膜までには達しない深度の凹部を形成する工程と、

前記レジストパターンと前記埋込材の塗布膜と前記ビアホール中に残存する埋

込材とを除去し、ビアホール底部に現れたストッパ膜をエッチングして前記導体層を露出させる工程と、

前記凹部と前記ビアホールに導体層を形成する工程とからなることを特徴とする半導体集積回路の製造方法。

【請求項 4】 基板に絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜にビアホールを形成する工程と、

前記絶縁膜の表面に、請求項 1 または 2 に記載の埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、

前記埋込材の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記絶縁膜と前記埋込材とを同時にドライエッチングし、前記絶縁膜に前記基板までには達しない深度の凹部を形成する工程と、

前記レジストパターンと前記埋込材の塗布膜と前記ビアホール中に残存する埋込材とを除去する工程と、

前記凹部と前記ビアホールに導体層を形成する工程とからなることを特徴とする半導体集積回路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、デュアルダマシン法により多層配線構造を形成する際にビアホールに充填する埋込材とこの埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、半導体集積回路の配線にはポリシリコンやアルミニウムが多用されてきたが、半導体集積回路の信号伝送の高速化による高性能化、微細化を実現するためにはポリシリコンやアルミに替わる更に低抵抗の材料が必要となっている。

【 0 0 0 3 】

そのため、半導体集積回路の導体配線を従来のアルミに替えて、銅で形成することが提案されている。しかしながら、銅は、従来のアルミ配線形成で用いられてきたドライエッチングによるパターニングが困難であり、耐食性も良くない。そこで、層間膜の内部と表面とに銅からなる金属配線を形成し、これらの金属配線を銅からなるコンタクトで接続した半導体集積回路を製造する方法としてデュアルダマシン法が開発されている。

【 0 0 0 4 】

従来のビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造方法では、下部金属配線に対向する位置において、 $\text{SiO}_2$  の上部層間膜の表面からストッパ膜の表面でまビアホールを形成した後、このビアホールに有機膜などの埋込材を充填して上部層間膜にストッパ膜に達しない深度の幅広の凹溝を形成している。

【 0 0 0 5 】

そして、有機膜として、ARC (Anti Reflective Coating: 反射防止膜)、具体的には、ポリイミドやノボラックからなるベース樹脂にポリビニルフェノールやポリメチルメタアクリレートを添加したものが用いられている（例えば特許文献 1 参照。）。

【 0 0 0 6 】

また、前記ビアホールに充填する埋込材として、フォトレジスト材、メラミン誘導体、グアナミン誘導体、グリコールウリル誘導体、尿素誘導体、スクシニルアミド誘導体などが用いられている（例えば特許文献 2 参照。）。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 0 3 2 0 7 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 1 9 5 9 5 5 号公報

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

従来のデュアルダマシン法においてビアホールに充填する埋込材は前記のよう

な有機の材料が用いられている。しかし、凹溝形成のために、上部層間膜と埋込材とを同時にプラズマエッチングすると、埋込材のエッチングレートが上部層間膜のエッチングレートより低いため、図 3 に示すように、形成された凹溝 3 1 0 において、埋込材 3 0 7 が上部層間膜 3 0 2 より突出した状態になるとの問題があった。

#### 【 0 0 0 9 】

それと、エッチングガスとして  $C_4F_8$  を用いると、プラズマ中で分解されたものや反応生成物からフロロカーボン系のデポジションを発生しやすいので、上記突出した埋込材の側面にデポジションが滞積しやすい。このように、デポジションが滞積すると、これがマスクとなって下方のプラズマエッチングが阻害される。このため、上部層間膜と埋込材との同時エッチングが完了してから、ビアホール内部の埋込材を除去すると、図 4 に示すように、ビアホール 3 0 6 開口の周囲に化学的に安定で分解しにくいデポジション 3 0 8 残存するという問題があった。

このように、ビアホール開口の周囲にデポジションが残存すると、上部金属配線を良好な形状で形成できないので、製造された半導体集積回路に断線などの不良が発生するとの問題があった。

#### 【 0 0 1 0 】

この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、第 1 の目的は、デュアルダマシン法において、ビアホールに埋込材を充填し、この埋込材と上部層間膜などの絶縁膜とを同時にエッチングする場合においても、埋込材のエッチングレートが上部層間膜のエッチングレート以上であり、形成された凹溝において上部層間膜から突出することのない有機材料の埋込材を得るものである。

また、第 2 の目的、ビアホール開口の周辺にデポジションが残存せず、デポジションを除去する工程が不要で、導体層である上部金属配線を良好な形状で形成でき、断線などの不良が発生しない半導体集積回路を製造する方法を得るものである。

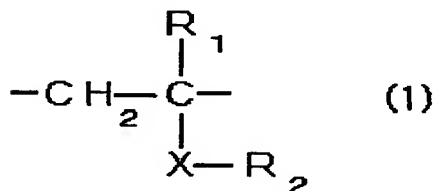
#### 【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

この発明に係わる埋込材は、絶縁膜のビアホール部にプラズマエッチングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成する時に、前もって前記ビアホールを埋める埋込材であって、繰り返し単位が下記の式(1)で表される重合体からなるものである。

【0012】

【化2】



【0013】

(式中、 $\text{R}_1$ は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数1～4のアルキル基、Xは $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。)

【0014】

また、この発明に係わる埋込材は、前記重合体の重量平均分子量が1,000～200,000のものである。

【0015】

また、この発明に係わる第1の半導体集積回路の製造方法は、導体層が形成された下部絶縁膜の表面にストッパ膜を形成し、このストッパ膜を介して上部絶縁膜を積層する工程と、前記導体層に対向する位置において前記上部絶縁膜の表面から前記ストッパ膜の表面までビアホールを形成する工程と、前記上部絶縁膜の表面に、前記本発明のいずれかの埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、前記埋込材の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記上部絶縁膜と前記埋込材とを同時にプラズマエッチングし、前記上部絶縁膜に前記ストッパ膜までには達しない深度の凹部を形成する工程と、前記レジストパターンと前記埋込材の塗布膜と前記ビアホール中に残存する埋込材とを除



去し、ビアホール底部に現れたストッパ膜をエッチングして前記導体層を露出させる工程と、前記凹部と前記ビアホールに導体層を形成する工程とからなるものである。

## 【 0 0 1 6 】

また、この発明に係わる第2の半導体集積回路の製造方法は、基板に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜にビアホールを形成する工程と、前記絶縁膜の表面に、前記本発明のいずれかの埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、前記埋込材の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記絶縁膜と前記埋込材とを同時にプラズマエッチングし、前記絶縁膜に前記基板までには達しない深度の凹部を形成する工程と、前記レジストパターンと前記埋込材の塗布膜と前記ビアホール中に残存する埋込材とを除去する工程と、前記凹部と前記ビアホールに導体層を形成する工程とからなるものである。

## 【 0 0 1 7 】

## 【発明の実施の形態】

## 実施の形態1.

図1は、この発明の実施の形態1における、埋込材を用いたビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図である。

図1において、半導体基板100に下部絶縁膜104を形成し、この下部絶縁膜104に導体層である銅の下部金属配線105を埋込む。下部絶縁膜104と下部金属配線105との表面にエッチングストッパ膜103を介して上部絶縁膜102を積層する(a)。

本実施の形態では下部絶縁膜104と上部絶縁膜102とにはSiOCが用いられるが、SiO<sub>2</sub>、SiOFなどのシリコン酸化物系絶縁材料、あるいは、SiLK (Dow-Chemical社製)などの有機系のスピノングラス型絶縁材料を用いることも可能である。また、エッチングストッパ膜103は、SiN、SiONなどのシリコン系窒化膜が用いられる。

## 【 0 0 1 8 】

次に、上部絶縁膜 1 0 2 上の下部金属配線 1 0 5 に対向する位置に、市販の感光性フォトリソレジストを用いて、通常の写真製版処理によりレジストホールパターン 1 0 1 を形成する (b)。ここでのレジストパターン 1 0 1 の形成は、特に限定されるものではなく、必要とされるレジスト寸法に応じてレジスト材料・写真製版プロセスが選定される。例えば、ノボラック・ナフトキノンの i 線レジスト材料、あるいは Kr F エキシマ、Ar F エキシマ、F<sub>2</sub> エキシマなどの波長に感光する化学増幅型レジスト材料を用いることができる。さらには EB (電子線) レジスト材料、X 線レジスト材料も用いることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

次に、ドライエッチングにより上部絶縁膜 1 0 2 をエッチングして上部絶縁膜 1 0 2 にビアホール 1 0 6 を形成し (c)、さらにレジストパターン 1 0 1 を剥離除去する (d)。ドライエッチングは、CHF<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> などのフッ素系ガスを主成分とするガスを用いて行うが、これら以外のエッチングガスとして、H F<sub>3</sub> / C F<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> / Ar の混合ガスも用いることができる。

そして、レジストパターン 1 0 1 の除去は、O<sub>2</sub> アッシングと有機アミンの洗浄により行う。

#### 【 0 0 2 0 】

次に、ビアホール 1 0 6 に埋込材 1 0 7 を充填する。具体的には、ビアホール 1 0 6 が形成された絶縁膜を有する半導体基板 1 0 0 上に、繰り返し単位が下記の式 (1) で表される重合体を有機溶媒に溶かした溶液を滴下し、スピコートする。さらに、例えば、8 0 ~ 1 0 0 °C で 9 0 ~ 1 8 0 秒のプリバークと 1 8 0 ~ 2 3 0 °C で 5 0 ~ 9 0 秒のバークとをすることにより、ビアホール 1 0 6 内部を埋込材 1 0 7 で穴埋めして平坦化する (e)。

前記重合体の繰り返し単位の繰り返し数 (n) は 5 ~ 1, 0 0 0 が好ましい。n が 5 未満であると成膜性が低下し、n が 1, 0 0 0 より大きいと前記重合体の溶液の粘度が高くなり絶縁膜 1 0 2 上に残る埋込材膜の厚さが大きくなり、研磨除去、あるいはエッチングバックなどの余分な工程が必要となる。

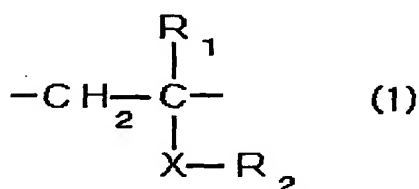
前記重合体の重量平均分子量は 1, 0 0 0 から 2 0 0, 0 0 0 が好ましい。重量平均分子量が 1, 0 0 0 未満であるとバーク後に埋込材にクラックが発生する

。また、重量平均分子量が 2 0 0 , 0 0 0 より大きいと溶媒に対する溶解度が低下し、必要な濃度の溶液が得られない。

前記重合体を有機溶媒に溶かした溶液の濃度は、例えば 3 ~ 2 0 重量%が好ましい。溶液濃度が 3 重量%未満であると、ビアホールに埋込材が均一に充填されない。また、溶液濃度が 2 0 重量%より大きくなると、溶液の粘度が高くなり、絶縁膜 1 0 2 上に残る埋込材膜の厚さが大きくなり、研磨除去などの余分な工程が必要となる。

【 0 0 2 1 】

【化 3】



【 0 0 2 2 】

(式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$  は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $\text{X}$  は  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  基または  $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$  基である。)

【 0 0 2 3 】

次に、平坦化された上部絶縁膜 1 0 2 上にある埋込材の膜上に、例えば A r F リソグラフィ用反射防止膜 1 0 8 (クラリアントジャパン社製) をスピンコート法により塗布して、バークし、成膜する (f)。反射防止膜 1 0 8 の材料は、上記材料に限定されるものではなく、市販されている反射防止膜用材料を用いることができる。

次に、反射防止膜 1 0 8 上に、感光性レジスト、例えば A r F-エキシマレジスト (東京応化社製) をスピンコートし、常法の写真製版プロセスにより、プラズマエッチングのマスクとなるレジスト配線パターン 1 0 9 を形成する (g)。ここで用いられる感光性レジストは、上記材料に限定されることはなく、各種のレジスト材料が選択可能であり、形成したいパターン寸法に応じて、g 線、i 線

、KrF-エキシマ、F<sub>2</sub>-エキシマ、EB（電子線）、X線、E-UV(Extreme-UV)用などのレジスト材料が適用可能である。

## 【0024】

次に、形成したレジスト配線パターン109をエッチングマスクとして、プラズマエッチングし、上部絶縁膜102の上層部に凹溝110を形成する(h)。プラズマエッチングは、通常のSiOC膜をエッチングする場合に用いられるエッチング装置が用いられ、エッチング条件としては、例えば、エッチングガスにCF<sub>4</sub>などのフッ素系ガスを主成分とするガスを用い、20～150mTorrの圧力でエッチングする。

## 【0025】

本実施の形態では、ビアホール106の埋込材107に、繰り返し単位が式(1)で表される重合体を用いているため、上部絶縁膜102であるSiOCをエッチングする条件において、埋込材107は、上部絶縁膜102以上のエッチングレートを有しており上部絶縁膜102と同じか、それよりも速く膜減りが起こる。そのため、形成された凹溝110において、埋込材107が上部絶縁膜102から突出することがなく、また、埋込材107の突出部がないので、プラズマによる分解物や反応生成物のデポジションも形成されない。そして、デポジションの形成がないので、上部絶縁膜102の下方へのエッチングが阻害されることなく良好な凹溝110が形成できる。

## 【0026】

次に、残っているレジスト配線パターン109と反射防止膜108と埋込材107とをO<sub>2</sub>プラズマアッシングとアミン系の有機剥離液を用いて除去し、清浄化し、上部絶縁膜102に、ビアホール106と上部配線溝111とを形成する(i)。

## 【0027】

次に、CHF<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>と不活性ガスのArとを混合したエッチングガスを用い、上部絶縁膜102をマスクとしてビアホール106の底部に位置するストッパ膜103をプラズマエッチングし、ビアホール106の底部に下部金属配線105を露出させる(j)。

次に、上部絶縁膜 1 0 2 と下部金属配線 1 0 5 との露出している表面をアミン系の有機剥離液により清浄化してから、ビアホール 1 0 6 と上部配線溝 1 1 1 とに、銅膜をスパッタリングにより成膜した後、メッキにより銅を厚付けして、銅の導体層 1 1 2 を充填する。なお、必要に応じて銅の拡散防止膜として窒化タンタルなどを銅スパッタ成膜の前に成膜することも可能である。

この充填された銅の導体層 1 1 2 が、上部金属配線 1 1 3 と層間導通層 1 1 4 となり、半導体集積回路 1 1 5 が完成する (k)。

#### 【 0 0 2 8 】

本実施の形態における半導体集積回路の製造方法では、ビアホール 1 0 6 の埋込材 1 0 7 に繰り返し単位が式 (1) で表される重合体を用いているので、プラズマエッチングにより、上部絶縁膜 1 0 2 と埋込材 1 0 7 とを同時にエッチングしても、埋込材 1 0 7 が上部絶縁膜 1 0 2 から突出することがなく、化学的に安定で分解されにくいデポジションの形成がない。そのため、ビアホール 1 0 6 内の埋込材 1 0 7 を除去した後に、ビアホール 1 0 6 開口の周囲にデポジションが残存するという不良は発生せず、この化学的に安定で分解しにくいデポジションを除去するという、余分で半導体集積回路の配線に損傷を与える可能性がある工程が不要となる。また、上部配線溝 1 1 1 に銅の導体層 1 1 2 を充填したとき、良好な上部金属配線 1 1 3 を形成できるので、上部金属配線 1 1 3 の形成不良による断線が防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

#### 【 0 0 2 9 】

本実施の形態では、ビアホール 1 0 6 に埋込材 1 0 7 を充填し上部絶縁膜 1 0 2 を平坦化した時に形成される埋込材の膜上に、反射防止膜 1 0 8 を形成しているが、この反射防止膜 1 0 8 設けず、埋込材の膜上に直接レジスト配線パターン 1 0 9 を形成して、このレジスト配線パターン 1 0 9 をマスクとして、上部絶縁膜 1 0 2 と埋込材 1 0 7 とを同時にエッチングしても、同様の効果があり、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

#### 【 0 0 3 0 】

実施の形態 2.

図 2 は、この発明の実施の形態 2 における、埋込材を用いたビアファーストタ

タイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図である。

図 2 において、まず、半導体基板 2 0 0 に絶縁膜 2 0 2 を形成し (a)、この絶縁膜 2 0 2 上に、レジストホールパターン 2 0 1 を形成する (b)。

次に、絶縁膜 2 0 2 にビアホール 2 0 6 を形成し (c)、レジストパターン 2 0 1 を除去する (d)。

次に、ビアホール 2 0 6 に埋込材 2 0 7 を充填する (e)。ここで用いる埋込材 2 0 7 は実施の形態 1 で用いたのと同様のものである。

#### 【 0 0 3 1 】

次に、平坦化された絶縁膜 2 0 2 上にある埋込材の膜上に、レジスト配線パターン 2 0 9 を形成し (f)、このレジスト配線パターン 2 0 9 をエッチングマスクとして、絶縁膜 2 0 2 と埋込材 2 0 7 とをプラズマエッチングし、絶縁膜 2 0 2 の上層部に凹溝 2 1 0 を形成する (g)。

次に、残っているレジスト配線パターン 2 0 9 と埋込材 2 0 7 とを除去し、清浄化し、絶縁膜 2 0 2 に、ビアホール 2 0 6 と上部配線溝 2 1 1 とを形成する (h)。

次に、ビアホール 2 0 6 と上部配線溝 2 1 1 とに、銅の導体層 2 1 2 を充填し、この充填された銅の導体層 2 1 2 が、上部金属配線 2 1 3 と層間導通層 2 1 4 となり、半導体集積回路 2 1 5 が完成する (i)。

#### 【 0 0 3 2 】

本実施の形態の各工程に用いる材料と方法は実施の形態 1 と同様であり、実施の形態 1 と同様な効果が得られ、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

#### 【 0 0 3 3 】

##### 【実施例】

次に、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【 0 0 3 4 】

##### 実施例 1.

シリコンウェハ上に、絶縁膜に用いられる  $\text{SiOC}$ 、 $\text{SiO}_2$  または  $\text{SiOF}$

を、CVD法により厚さ1000nmで成膜する。また、シリコンウェハ上に、絶縁膜に用いられるスピノングラスのSiLKをスピノコート法により厚さ1000nmで成膜する。

このようにして成膜された各絶縁膜を、 $C_4F_8/O_2/Ar = 8/20/400$  sccmの混合エッチングガスを用い、高周波パワー=600W、圧力=30mTorrの条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表1に示す。

#### 【0035】

次に、繰返し単位が式(1)で表され、繰返し単位の繰返し数(n)が50であり、各基、すなわち、Xが $-C(=O)O-$ 、 $R_1$ がC1、 $R_2$ がCH<sub>3</sub>である重合体を、溶剤に溶かし7%溶液とする。この溶液をシリコンウェハ上にスピノコート法で塗布しバークして、埋込材を厚さ1000nmで成膜する。

このようにして成膜された埋込材の膜を、前記絶縁膜と同じエッチング条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表2に示す。

#### 【0036】

実施例2～15。

埋込材として、X、 $R_1$ 、 $R_2$ の各基が表2の実施例2～15に示されるものである以外は実施例1と同じnと分子構造との重合体を用い、実施例1と同様にして成膜し、この膜を前記絶縁膜と同じエッチング条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表2に示す。

#### 【0037】

比較例1～6。

表3に示す従来の埋込材である、ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂、反射防止膜(DUV:日産化学社製とAZ KrF-16:クラリアントジャパン社製)、KrFレジスト(PEK-112:JSR社製)、ノボラック樹脂、メトキシメチル化ベンゾグアナミンのそれぞれをスピノコート法により、シリコンウェハ上に厚さ1000nmで成膜し、この膜を前記絶縁膜と同じエッチング条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表3に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

絶縁膜	エッチングレート (nm/min)
SiOC	205
SiO <sub>2</sub>	134
SiOF	148
Silk(Dow-Chemical 社)	210

【 0 0 3 9 】

【表 2】

	用いた埋込剤の基			エッチングレート (nm/min)
	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
実施例 1	C(=O)O	Cl	CH <sub>3</sub>	213
実施例 2	C(=O)O	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	211
実施例 3	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	253
実施例 4	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	342
実施例 5	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CBr <sub>3</sub>	357
実施例 6	C(=O)O	Cl	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	274
実施例 7	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	285
実施例 8	C(=O)O	F	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	282
実施例 9	C(=O)O	Br	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	354
実施例 10	C(=O)O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	236
実施例 11	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	216
実施例 12	S(=O) <sub>2</sub> O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	212
実施例 13	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	262
実施例 14	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	330
実施例 15	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>2</sub> CBr <sub>3</sub>	354

【 0 0 4 0 】



【表 3】

	従来の埋込材	エッチングレート (nm/min)
比較例 1	PMMA 樹脂	125
比較例 2	DUV (日産化学)	115
比較例 3	AZ KrF-16 (クリアント)	102
比較例 4	KrF レジスト (PEK-112)	89
比較例 5	ノボラック樹脂 (i 線レジスト)	65
比較例 6	メトキシメチル化ベンゾグアナミン	115

## 【0041】

表 1 と表 2 と表 3 との比較より、本発明の埋込材のエッチングレートはデュアルダマシン法に用いる絶縁膜のエッチングレート以上であり、従来の埋込材のエッチングレートは前記絶縁膜のエッチングレートより小さいことが確認された。

すなわち、本発明の埋込材は絶縁膜と同時にエッチングしても、埋込材が絶縁膜から突出することがないとの効果がある。

## 【0042】

実施例 16～30.

実施例 1～15 で用いた埋込材と前記各絶縁膜とを、実施例 1～15 と同様にしてシリコンウェハ上に厚さ 1000 nm で成膜する。この形成された膜を  $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} = 50 / 25 / 15 / 300 \text{ sccm}$  の混合エッチングガスを用い、高周波パワー = 400 W、圧力 = 4.5 mTorr でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、絶縁膜についての結果は表 4 に示し、埋込材についての結果は表 5 に示す。

## 【0043】

比較例 7～12.

比較例 1～6 で用いた従来の埋込材を、比較例 1～6 と同様にしてシリコンウェハ上に厚さ 1000 nm で成膜する。この形成された膜を  $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} = 50 / 25 / 15 / 300 \text{ sccm}$  の混合エッチングガスを用い、パワー = 400 W、圧力 = 4.5 mTorr でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、その結果は表 6 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 4】

絶縁膜	エッチングレート (nm/min)
SiOC	340
SiO <sub>2</sub>	218
SiOF	251
SilK(Dow-Chemical 社)	345

【 0 0 4 5 】

【表 5】

	用いた埋込剤の基			エッチングレート (nm/min)
	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
実施例 16	C(=O)O	Cl	CH <sub>3</sub>	355
実施例 17	C(=O)O	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	348
実施例 18	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	422
実施例 19	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	570
実施例 20	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CBr <sub>3</sub>	595
実施例 21	C(=O)O	Cl	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>	450
実施例 22	C(=O)O	Cl	CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	460
実施例 23	C(=O)O	F	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	480
実施例 24	C(=O)O	Br	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	580
実施例 25	C(=O)O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	400
実施例 26	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	360
実施例 27	S(=O) <sub>2</sub> O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	350
実施例 28	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	438
実施例 29	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>	550
実施例 30	S(=O) <sub>2</sub> O	H	CH <sub>2</sub> CBr <sub>3</sub>	590

【 0 0 4 6 】

【表 6】

	従来の埋込材	エッチングレート (nm/min)
比較例 8	PMMA 樹脂	174
比較例 9	DUV (日産化学)	142
比較例 10	AZ KrF-16 (クラリアント)	140
比較例 11	KrF レジスト (PEK-112)	138
比較例 12	ノボラック樹脂 (i 線レジスト)	105
比較例 13	メトキシメチル化ベンゾグアナミン	142

## 【0047】

表 4 と表 5 と表 6 との比較より、本発明の埋込材のエッチングレートはデュアルダマシン法に用いる絶縁膜のエッチングレート以上であり、従来の埋込材のエッチングレートは前記絶縁膜のエッチングレートより小さいことが確認された。

すなわち、本発明の埋込材は絶縁膜と同時にエッチングしても、埋込材が絶縁膜から突出することがないとの効果がある。

## 【0048】

## 実施例 31.

本発明の埋込材を用いてデュアルダマシン法による半導体集積回路を作製し、エッチング後のデポジションの発生を確認する。

図 1 を用いて、本実施例における半導体集積回路の作製プロセスを説明する。

まず、厚さ 800 nm の SiOC の下部絶縁膜 104 を CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により半導体基板 100 上に形成し、一般的な写真製版プロセスとスパッタによる銅シード層形成の後、銅メッキプロセスにより導体層を形成し、さらに CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法により平坦化することで、下部絶縁膜 104 に銅からなる下部金属配線 105 を埋め込んだ構造を作製する。さらに、SiN のエッチングストップ膜 103 を厚さ 60 nm でスパッタにより形成する。さらに、上部絶縁膜 102 を CVD 法で成膜し、CMP 法で平坦化し、厚さ 1000 nm とする (a)。

## 【0049】

次に、通常の写真製版プロセスを用いてレジストパターンを形成し (b)、エ

ッチングによりビアホール 1 0 6 を形成し (c)、さらに、不要なレジストパターンを除去する (d)。

次に、本発明の埋込材である実施例 1 に示す重合体の 7 % 溶液を、スピンコート法で塗布し、1 5 0 °C で 6 0 秒間のプリベークと 2 2 0 °C で 6 0 秒間のベークとにより、ビアホール 1 0 6 に埋込材 1 0 7 を充填し、上部絶縁膜 1 0 2 を平坦化する (e)。

#### 【 0 0 5 0 】

次に、埋込材 1 0 7 上に、有機反射防止膜材 (A Z - A r F : クラリアントジャパン社製) をスピンコートにより塗布、1 0 0 °C で 6 0 秒間の加熱処理により、反射防止膜 1 0 8 を形成する (f)。さらに、A r F - エキシマ用レジスト材 (東京応化社製) を塗布し、常法の写真製版プロセスで処理することにより、レジスト配線パターン 1 0 9 を形成する (g)。

次に、 $C_4F_8/O_2/Ar = 8/20/400$  sccm のエッチングガスを用い、高周波パワー = 6 0 0 W、圧力 = 3 0 mTorr の条件で、上部絶縁膜 1 0 2 と埋込材 1 0 7 とを同時にプラズマエッチングし、深さ 6 0 0 nm の凹状の溝 1 1 0 を形成する (h)。

#### 【 0 0 5 1 】

次に、レジスト配線パターン 1 0 9 と反射防止膜 1 0 8 とビアホール底部に残った埋込材 1 0 7 上とを  $O_2$  プラズマアッシングとアミン系の有機溶媒で除去し、SiN のエッチングストッパ膜 1 0 3 を露出させる (i)。この段階でビアホール 1 0 6 部を観察し、エッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。本実施例では、デポジションが発生しておらず、本発明の埋込材はデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジションの発生を解消するために特に有効である。

#### 【 0 0 5 2 】

次に、エッチングストッパ膜を除去し (j)、さらに銅スパッタと銅メッキによりビアホール 1 0 6 と配線溝 1 1 1 とに銅を析出させ、さらに CMP 法により平坦化し、上部金属配線 1 1 3 と層間導通層 1 1 4 とを形成し、半導体集積回路 1 1 5 を製造する (k)。

本実施例の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

#### 【 0 0 5 3 】

実施例 3 2 ～ 4 5 .

実施例 3 1 で用いた埋込材に替えて、実施例 2 ～ 1 5 に示す重合体の埋込材を用いたほかは、実施例 3 1 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、( i ) 工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。実施例 3 2 ～ 4 5 の全てにおいて、デポジションが発生しておらず、本発明の埋込材がデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジションの発生を解消するために特に有効である。

そして、実施例 3 2 ～ 4 5 の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

#### 【 0 0 5 4 】

比較例 1 3 ～ 1 8 .

実施例 3 1 で用いた埋込材に替えて、比較例 1 ～ 6 に示す従来の埋込材を用いたほかは、実施例 3 1 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、( i ) 工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。比較例 1 3 ～ 1 8 の全てに、デポジションの発生が認められ、このようにして製造された半導体集積回路は、上部金属配線の形成不良が発生し、信頼性に優れたものとならない。

#### 【 0 0 5 5 】

実施例 4 6 .

実施例 3 1 の ( i ) 工程におけるプラズマエッチングにおいて、 $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} = 50 / 25 / 15 / 300 \text{ sccm}$ の混合エッチングガスを用い、高周波パワー = 400W、圧力 = 45mTorrでプラズマエッチングを行った以外実施例 3 1 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、( i ) 工程後に、

ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。  
本実施例では、デポジションが発生しておらず、本発明の埋込材がデュアルダマ  
シン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジ  
ションの発生を解消するために特に有効である。

そして、本実施例の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口部にデポ  
ジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき  
、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

実施例 4 7 ～ 6 0 .

実施例 4 6 で用いた埋込材に替えて、実施例 2 ～ 1 5 に示す重合体の埋込材を  
用いたほかは、実施例 4 6 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、（  
i）工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有  
無を観察する。実施例 4 7 ～ 6 0 では、デポジションが発生しておらず、本発明  
の埋込材がデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチ  
ング工程において、デポジションの発生を解消するために特に有効である。

そして、実施例 4 7 ～ 6 0 の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口  
部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を  
防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 5 7 】

比較例 1 9 ～ 2 4 .

実施例 4 6 で用いた埋込材に替えて、比較例 1 ～ 6 に示す従来の埋込材を用い  
たほかは、実施例 4 6 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、（i）  
工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を  
観察する。比較例 1 9 ～ 2 4 の全てに、デポジションの発生が認められ、このよ  
うにして製造された半導体集積回路は、上部金属配線の形成不良が発生し、信頼  
性に優れたものとならない。

【 0 0 5 8 】

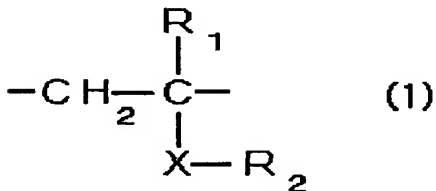
【発明の効果】

この発明に係わる埋込材は、繰り返し単位が下記の式（1）で表される重合体

からなるものであり、埋込材と絶縁膜と同時にエッチングしても、埋込材が絶縁膜から突出することがないので、埋込材突出部に形成される化学的に安定で除去しにくいデポジションの発生が防止できるという効果がある。

【0059】

【化4】



【0060】

(式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$  は水素原子、炭素数1～3のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数1～4のアルキル基、 $\text{X}$  は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。)

【0061】

この発明に係わる半導体集積回路の製造方法は、ビアホールに充填する埋込材に、繰り返し単位が前記式(1)で表される重合体からなる埋込材を用いるので、絶縁膜と埋込材とを同時にエッチングしても、埋込材が絶縁膜から突出することがなく、デポジションが滞積されないので、絶縁膜の下方へのエッチングが阻害されることなく良好な凹溝が形成できる。

また、ビアホール開口の周囲にデポジションが残存するという不良は発生しないので、この化学的に安定で分解しにくいデポジションを除去するという、余分で半導体集積回路の配線に損傷を与える可能性がある工程が不要となる。さらに、配線溝に銅の導体層を充填したとき、良好な金属配線を形成できるので、金属配線の形成不良による断線が防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1における、埋込材を用いたビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図であ

る。

【図 2】 実施の形態 2 における、埋込材を用いたビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図である。

【図 3】 埋込材が絶縁膜から突出した状態を示す断面模式図である。

【図 4】 ビアホール開口部にデポジションが残存した状態を示す断面模式図である。

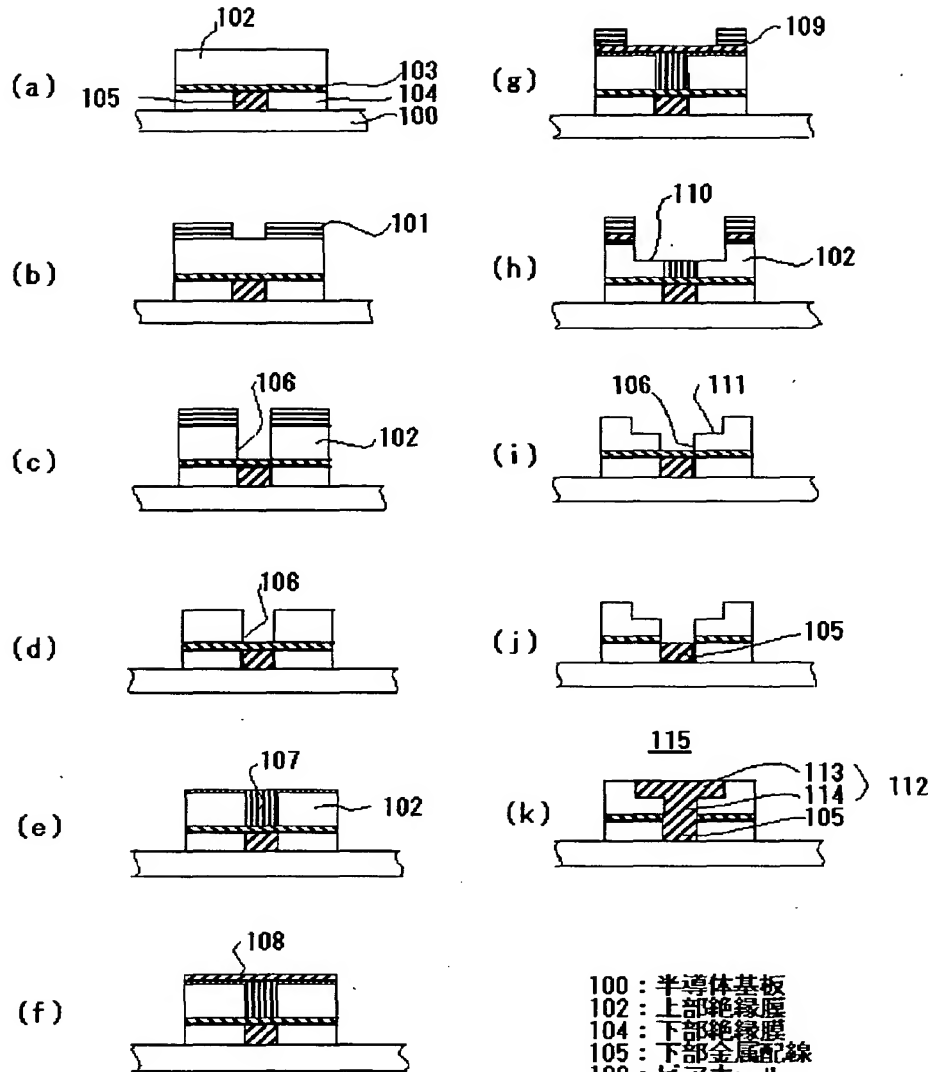
【符号の説明】

1 0 2, 3 0 2 上部絶縁膜、1 0 4 下部絶縁膜、1 0 5 下部金属配線、  
1 0 6, 2 0 6, 3 0 6 ビアホール、1 0 7, 2 0 7, 3 0 7 埋込材、1 1  
0, 2 1 0, 3 1 0 凹溝、1 1 1, 2 1 1 上部配線溝、1 1 2, 2 1 2 導  
体層、1 1 3, 2 1 3 上部金属配線、1 1 4, 2 1 4 層間導通層 1 1 5,  
2 1 5 半導体集積回路、2 0 2 絶縁膜。



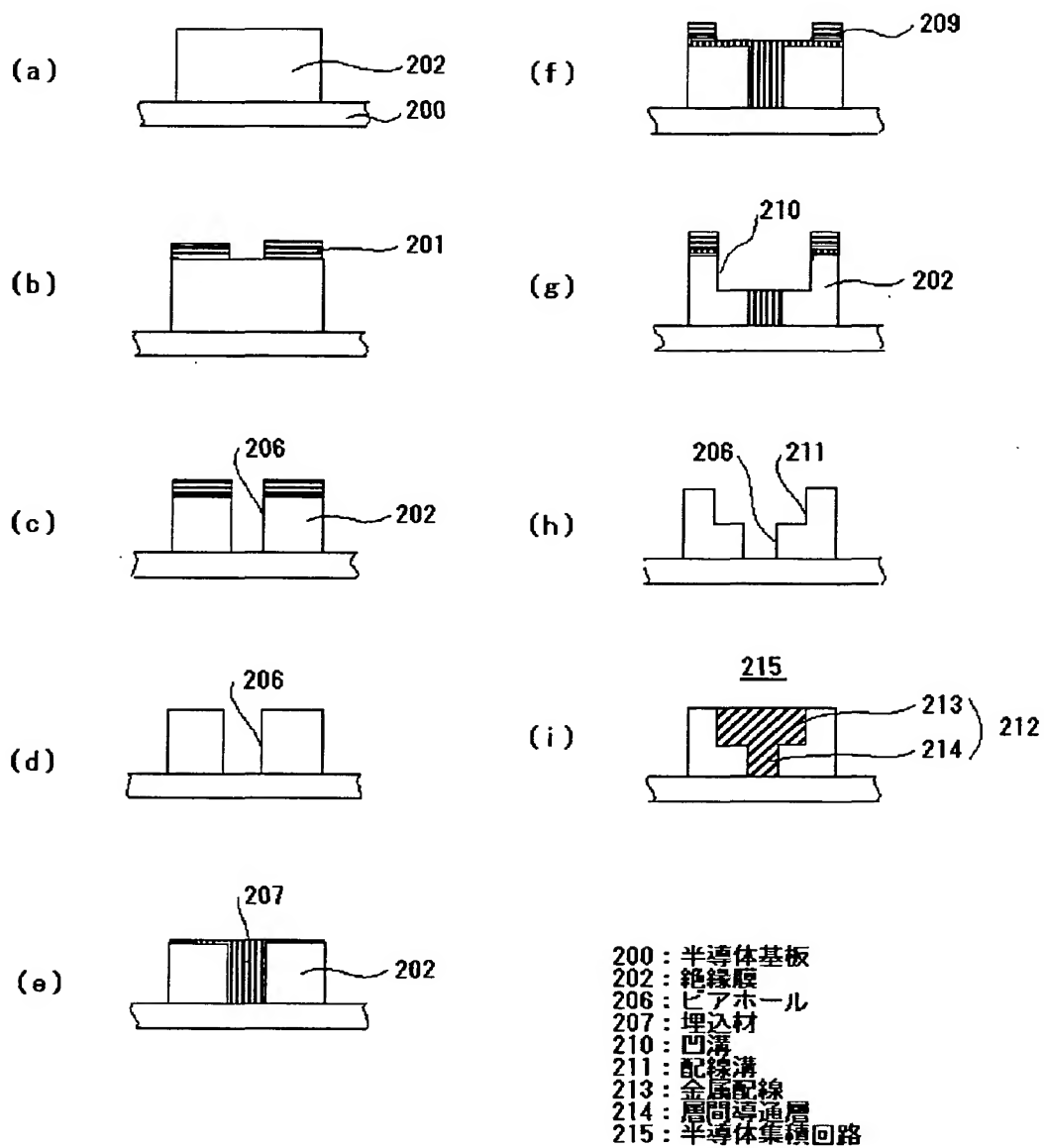
【書類名】 図面

【図 1】

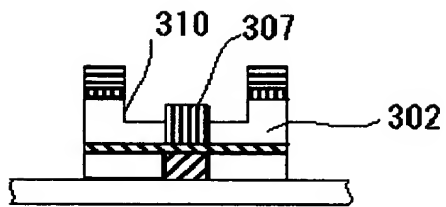


- 100 : 半導体基板
- 102 : 上部絶縁膜
- 104 : 下部絶縁膜
- 105 : 下部金属配線
- 106 : ビアホール
- 107 : 埋込材
- 110 : 凹溝
- 111 : 上部配線溝
- 113 : 上部金属配線
- 114 : 層間導通層
- 115 : 半導体集積回路

【図 2】

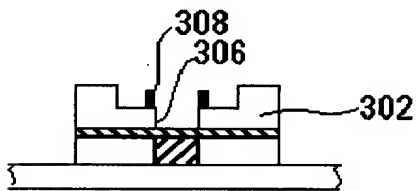


【図 3】



302 : 上部層間膜  
 307 : 埋込材  
 310 : 凹溝

【図 4】



306 : ビアホール  
 308 : テポジション

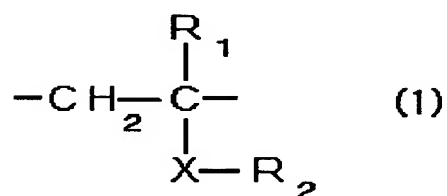
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 埋込材で埋めたビアホールを、プラズマエ칭ングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成しても、ビアホールの開口部の周囲にデポジションを発生させず、信頼性の高い半導体集積回路を実現できる埋込材を得ること。

【解決手段】 埋込材に、繰り返し単位が下記の式（１）で表される重合体を用いる。

【化１】



（式中、 $\text{R}_1$  は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 $\text{R}_2$  は水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 $\text{X}$  は  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  基または  $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$  基である。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
氏 名	三菱電機株式会社